

学校编码：10384

学号：200436022

分类号：\_\_\_\_ 密级：\_\_\_\_

UDC \_\_\_\_\_

厦 门 大 学

## 硕 士 学 位 论 文

### 铀基合金相图的热力学解析

The thermodynamic assessments in the U-based systems

王 见

指导教师姓名：王翠萍 教授

专 业 名 称：材料学

论文提交日期：2007 年 7 月

论文答辩时间：2007 年 7 月

学位授予日期：2007 年 月

答辩委员会主席：\_\_\_\_\_

评阅人：\_\_\_\_\_

2007 年 7 月

## 厦门大学学位论文原创性声明

兹呈交的学位论文,是本人在导师指导下独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考的其他个人或集体的研究成果,均在文中以明确方式标明。本人依法享有和承担由此论文产生的权利和责任。

声明人(签名):

年 月 日

## 厦门大学学位论文著作权使用声明

本人完全了解厦门大学有关保留、使用学位论文的规定。厦门大学有权保留并向国家主管部门或其指定机构送交论文的纸质版和电子版,有权将学位论文用于非赢利目的的少量复制并允许论文进入学校图书馆被查阅,有权将学位论文的内容编入有关数据库进行检索,有权将学位论文的标题和摘要汇编出版。保密的学位论文在解密后适用本规定。

本学位论文属于

1. 保密 (    ), 在    年解密后适用本授权书。

2. 不保密 (    )

(请在以上相应括号内打“    ”)

作者签名：                      日期：    年    月    日

导师签名：                      日期：    年    月    日

## 摘 要

核能作为一种重要的新能源,其具有可替换化石燃料、减少环境污染和降低发电成本等优点。U 元素由于其具有裂变特性,是核燃料中重要的组成部分。高性能 U 基合金的研究与开发,是实现核反应堆安全、高效运行的重要物质保障,也是安全有效地利用核能首要解决的问题之一。

本文在收集、整理、分析和比较相关热力学数据的基础上,利用瑞典皇家工学院开发的 Thermo-Calc 软件,将相平衡信息和热力学数据联系起来,对部分 U 基合金进行了热力学计算与优化,获得用于描述体系中各相 Gibbs 自由能关系的热力学特征参数。其主要研究工作如下:

(1) 系统地收集、整理和评估现有的热力学和相图数据,采用合适的热力学模型,利用 CALPHAD 技术,对 U-X (Al, Co, Ga, Mo, W) 和 La-X (Co, Mo) 七个二元系的相图进行了热力学优化与计算,获得了准确描述各体系中各相的 Gibbs 自由能的热力学特征函数。

(2) 结合已报道的 U-Co-Fe、U-Al-Mo、U-Al-Co 三个三元系的相平衡实验信息和已获得的各个基础二元系的热力学参数,对 U-Co-Fe、U-Al-Mo、U-Al-Co 三个三元系的相图进行了热力学优化与计算。

(3) 利用已获得的基础二元系的热力学参数,通过外推法计算了 U-Mo-W 三元系的 1000 和 1100 等温截面相图,U-Al-Ga 三元系的 800、1000、1100 和 1300 等温截面相图。

关键词: 铀合金; CALPHAD; 热力学优化

### ABSTRACT

The nuclear energy, as a new important energy with low pollution and low, could replace the traditional fossil energy. The element U is the main composition for it is fissile. So the research of U-based alloys are the important and fundamental problem to develop an safe nuclear reactor with high efficiency.

In this paper, a large number of thermodynamic data are collected, stored and compared. By combining the phase equilibria information and the thermodynamic data, the thermodynamic assessments of some U-based alloys systems are conducted with the proper thermodynamic models by using the Thermo-Calc software developed by the Sweden Royal Institute of Technology. Our major research efforts are as following:

(1) Thermodynamic assessments and optimization the phases equilibria of the U-X (Al, Co, Ga, Mo, W) and La-X (Co, Mo) binary systems. A set of self-consistent, reasonable and reliable thermodynamic parameters is obtained for each binary system, which describes the Gibbs energies of the solution phases and the intermediate phases.

(2) Basing on the optimized thermodynamic parameters of the based binary system and the experimental data of phase equilibria in ternary systems, we calculated and optimized the phase equilibria in the U-Co-Fe, U-Al-Mo and U-Al-Co ternary systems by combining the experimental data of these ternary systems in literatures.

(3) Using the present thermodynamic parameters of the based binary systems, the isotherm sections of the U-Mo-W and U-Al-Ga systems at 800 to 1300 were also extrapolated.

**Key words:** U-based alloys; CALPHAD; Thermodynamic assessment

## 目录

<b>第一章 绪论</b>	<b>1</b>
1.1 材料设计概述	1
1.2 相图在材料设计中的应用	2
1.3 U 基合金的研究背景	4
1.3.1 U 基合金在核燃料中的应用	4
1.3.2 U 基合金在工业中的应用	6
1.4 U 基合金的相图与热力学数据库的研究概况	7
1.4.1 U 基合金相图的研究进展	7
1.4.2 本课题研究内容及其意义	7
参考文献	10
<b>第二章 相图计算的理论基础</b>	<b>14</b>
2.1 相图计算热力学模型	14
2.1.1 理想溶体模型	14
2.1.2 正规规则溶体模型	15
2.1.3 亚正规溶体模型	16
2.1.4 亚点阵模型	17
2.2 本研究中采用的热力学模型	18
2.2.1 纯组元	18
2.2.2 液相和端际固溶体相	19
2.2.3 化学计量比化合物	20
2.2.4 金属间化合物溶体相	21
参考文献	24
<b>第三章 U-X (X: Al, Co, Ga, Mo, W) 二元系相图的热力学优化</b>	<b>25</b>
3.1 U-Al 二元系相图的热力学优化	25
3.1.1 U-Al 二元系相图的实验信息	25
3.1.2 热力学优化与计算过程	26
3.1.3 优化结果与讨论	27

3.2 U-Co 二元系相图的热力学优化 .....	27
3.2.1 U-Co 二元系相图的实验信息 .....	28
3.2.2 热力学优化与计算过程 .....	28
3.2.3 优化结果与讨论 .....	29
3.3 U-Ga 二元系相图的热力学优化 .....	30
3.3.1 U-Ga 二元系相图的实验信息 .....	30
3.3.2 热力学优化与计算过程 .....	30
3.3.3 优化结果与讨论 .....	31
3.4 U-Mo 二元系相图的热力学优化 .....	31
3.4.1 U-Mo 二元系相图的实验信息 .....	32
3.4.2 热力学优化与计算过程 .....	32
3.4.3 优化结果与讨论 .....	33
3.5 U-W 二元系相图的热力学优化 .....	33
3.5.1 U-W 二元系相图的实验信息 .....	33
3.5.2 热力学优化与计算过程 .....	34
3.5.3 优化结果与讨论 .....	34
参考文献 .....	35
第四章 La-X (X: Co, Mo) 二元系相图的热力学优化 .....	62
4.1 La-X (Co, Mo) 二元系相图的实验信息 .....	62
4.2 热力学优化与计算过程 .....	63
4.3 优化结果与讨论 .....	63
参考文献 .....	65
第五章 U-X-Y (X, Y: Al , Co , Fe , Ga , Mo , W) 三元系	
相图的热力学优化 .....	74
5.1 U-Co-Fe 三元系相图的热力学优化 .....	74
5.1.1 U-Co-Fe 三元系相图的实验信息 .....	74
5.1.2 优化结果与讨论 .....	75
5.2 U-Al-Co 三元系相图的热力学优化 .....	75

5.2.1 U-Al-Co 三元系相图的实验信息 .....	75
5.2.2 优化结果与讨论 .....	76
5.3 U-Al-Mo 三元系相图的热力学优化 .....	76
5.3.1 U-Al-Mo 三元系相图的实验信息 .....	76
5.3.2 优化结果与讨论 .....	77
5.4 U-Al-Ga 和 U-Mo-W 三元系相图的热力学优化 .....	78
参考文献 .....	79
<b>第六章 结论与展望 .....</b>	<b>103</b>
6.1 总结 .....	103
6.2 展望 .....	103
致谢 .....	105
攻读学位期间发表论文情况 .....	106



# CONTENTS

<b>CHAPTER 1 Introduction .....</b>	<b>1</b>
1.1 Summary of materials designing .....	1
1.2 Application of phase diagram calculation.....	2
1.3 Resarch progress of Uranium (U) alloys .....	4
1.3.1 Application of U alloys in nuclear material .....	4
1.3.2 Application of U alloys in industry material.....	6
1.4 Resarch progress of phase diagram calculation in U alloys.....	7
1.4.1 Resarch progress of phase diagram in U alloys.....	7
1.4.2 Major contents and meaning of this work.....	7
Reference.....	10
<b>CHAPTER 2 Thermodynamic models .....</b>	<b>14</b>
2.1 Introduction of thermodynamic models .....	14
2.1.1 Ideal solution .....	14
2.1.2 Regular solution .....	15
2.1.3 Sub-regular solution.....	16
2.1.4 Sublattice model.....	17
2.2 Thermodynamic models used in this work .....	18
2.2.1 Pure elements .....	18
2.2.2 Liquid and other solutions .....	19
2.2.3 Stoichiometric phases .....	20
2.2.4 Extened solid solution.....	21
Reference.....	24
<b>CHAPTER 3 Thermodynamic optimization of U-X (X: Al, Co, Ga, Mo, W) binary systems .....</b>	<b>25</b>
3.1 U-Al binary system .....	25
3.1.1 Experimental information of U-Al binary system.....	25
3.1.2 Optimization process .....	26

3.1.3 Results and discussion.....	27
<b>3.2 U-Co binary system.....</b>	<b>27</b>
3.2.1 Experimental information of U-Co binary system.....	28
3.2.2 Optimization process.....	28
3.2.3 Results and discussion.....	29
<b>3.3 U-Ga binary system .....</b>	<b>30</b>
3.3.1 Experimental information of U-Ga binary system.....	30
3.3.2 Optimization process.....	30
3.3.3 Results and discussion.....	31
<b>3.4 U-Mo binary system .....</b>	<b>31</b>
3.4.1 Experimental information of U-Mo binary system .....	32
3.4.2 Optimization process.....	31
3.4.3 Results and discussion.....	32
<b>3.5 U-W binary system .....</b>	<b>33</b>
3.5.1 Experimental information of U-W binary system.....	33
3.5.2 Optimization process.....	33
3.5.3 Results and discussion.....	34
Reference.....	35
<b>CHAPTER 4 Thermodynamic optimization of La-X (X: Co, Mo)</b>	
<b>binary systems .....</b>	<b>62</b>
4. 1 Experimental information of La-X (X: Co, Mo) binary system .....	62
4. 2 Optimization process.....	63
4.3 Results and discussion.....	63
Reference.....	65
<b>CHAPTER 5 Thermodynamic optimization of U-X-Y (X, Y: Al, Co,</b>	
<b>Fe, Ga, Mo, W) ternary systems .....</b>	<b>74</b>
<b>5.1 U-Co-Fe ternary system.....</b>	<b>74</b>
5.1.1 Experimental information of U-Co-Fe ternary system .....	74
5.1.2 Results and discussion.....	75

<b>5.2 U-Al-Co ternary system</b> .....	75
5.2.1 Experimental information of U-Al-Co ternary system .....	75
5.2.2 Results and discussion.....	76
<b>5.3 U-Al-Mo ternary system</b> .....	76
5.3.1 Experimental information of U-Al-Mo ternary system.....	76
5.3.2 Results and discussion.....	77
<b>5.4 U-Al-Ga and U-Mo-W ternary systems</b> .....	78
<b>Reference</b> .....	79
<b>CHAPTER 6 Conclusions and expectation</b> .....	103
6. 1 Conclusions .....	103
6.2 Expectation .....	103
<b>Acknowledgements</b> .....	105
<b>Publications</b> .....	106

## 第一章 绪论

### 1.1 材料设计概述

材料是人类文明进步的物质基础和标志,人们常以不同历史发展阶段所用的主要材料命名各个时代。材料在人们生活和生产活动中占有突出的地位。当今,纳米科技(纳米材料)、信息技术、生物技术被认为是推动下一轮世界工业革命的主要动力,材料的重要性不言而喻。

随着科学技术的发展,“材料”概念的内涵和外延都在不断地扩展延伸,人们对材料的性能提出了越来越高的要求。工程设计者常常需要满足高速、高压、高温、重量轻、强度高、体积小、寿命长、消耗低和改进生态相容性要求的新材料。材料的研制过程也日趋复杂和困难,新材料的开发需要材料科学、物理学、化学、数学、人工智能、计算机科学等多种学科知识的综合运用,需要实验、归纳、演绎等多种科学方法的有机结合,还需要专业人员长期知识和经验的积累。

材料的传统开发模式,即尝试法(Trial and error method),周期长、成本高。有的材料的研制甚至要花费数千万美元和数十年时间,才可付之于实际应用<sup>[1]</sup>。人们正试图利用各种条件找到新的方法更快速有效地开发出市场所需的新材料。

在过去的五十多年的时间里,随着固体物理、量子力学、量子化学、统计力学、计算数学等相关学科的发展,以及各种先进的观测、分析工具的出现,人们对材料的结构和性能关系有了比较深刻的认识,对材料制备、加工流程中物理化学过程也有了深刻的了解,在材料的各个层次各个尺寸范围内获取预报和操控材料微观结构的能力大大提高。采用计算和模拟的方法,取代(或部分取代)实验的方法,设计开发新材料已成为大家的共识。鉴于材料作为经济发展的五大关键技术之一,美国国家科学院(National Academy of Science,简称NAS)已把材料计算设计列为材料发展的重大方向<sup>[2]</sup>。

现代科技的发展,要求新材料的开发需要运用系统的工程设计思想<sup>[1,3-7]</sup>。系统的工程思想主要来自于人们以下的认识,首先材料的应用是与其服役的环境紧密联系的,不是孤立存在的,现代技术的发展又使得材料的应用环境复杂多变。其次材料本身的结构也是复杂多变,具有多个层次,层次之间和层次内部又是相

互关联的，同时这种关联性还带有动态的时间特性。

通过工程设计的方法来实现材料的开发主要源于现代科技理论和手段的水平已经能够或接近可以通过或借助于工程计算的方法来设计材料的成分和制备流程以实现所需性能的材料开发。从宏观到微观，材料可按照不同的尺度来划分不同的层次，在材料的各个层次都有了相应的理论和测试手段对材料的结构和行为加以认识。

材料设计最主要的就是要处理好材料科学的四要素：制备流程、微观结构、材料性质、使用性能。运用工程的分析方法，从服役环境来定位反应材料服役性能的技术参数，来探求材料的成分和制备工艺流程。同时根据科学的还原思想，从材料科学理论出发，把制备流程和材料的各个层次的结构相关联，来制定一定的工艺开发所需性能的材料。借助现代科技手段，通过计算机模拟将这两者之间联系起来，经过一定的来回反馈，中间穿插必需的试验验证，最终取得一致。人们运用这种方法已经在超强耐磨<sup>[8]</sup>、耐腐蚀不锈钢<sup>[6]</sup>、焊接材料<sup>[9]</sup>的设计上取得了成功。现在已把这种方法扩展到有色金属合金、陶瓷材料、薄膜材料、生物材料的研究开发中去。一个以设计思想取代摸索寻找的材料开发时代正在来临。

## 1.2 相图在材料设计中的应用

相图表示在一定温度、压力、成分等参量为坐标的相空间中，处于热力学平衡状态的物质系统中平衡相间关系的图形，又称为平衡图、组成图或状态图。最为常见的相图是  $T-x$ ，还有  $T, P, G, H, S, C_p$  等热力学量的属性相图。

材料科学的核心问题是获得材料成分、组织结构、各种性能之间的关系。相图作为描述相平衡系统的重要几何图形，主要研究处于平衡或准平衡状态下，物质的组分、物相和外界条件的关系。相图不但包含相平衡关系，还反映了相应的热力学信息。同时，相图具有直观明了的特征，是热力学数据的源泉，它与材料的研究与开发密切相关。无论是实测相图还是计算相图都是材料研究的基础。

材料科学是一门综合性的科学，相图的获取过程也是现代科学技术的集成。实验测定相图离不开 X 射线、电镜、扩散偶技术的发展，计算相图得益于统计物理、量子理论和计算科学等学科的长足进步。相图作为信息库，收集整理各学科的数据，并总结规律性的结论，从而大大提高材料设计的起点。迄今为止，合

金相图通常是通过实验方法得到的，常用测定相图的方法有静态法<sup>[10]</sup>、动态法、电化学测量和蒸汽压测量法<sup>[11]</sup>等技术，其中动态法包括热分析、差热分析、高温显微镜与高温 X 射线测量技术。但是单纯依靠实验去获得合金相图有相当的局限性，实验方法的困难在于原料的纯度、实验设备与试验的精确度和各研究体系本身的相变特征和人为的主观因素。在原子扩散困难的低温范围内，很难达到相平衡，因而单靠实验结果绘制出的相图是不够精确的。另一方面，当温度超过 1400℃ 以上时，某些实验装置和测试器械如铂铑热电偶及石英管等已不能可靠地使用，温度的控制也比较困难，这时对于测得数据的精度也有影响。还有很多材料实际工作的条件是在高压下的，所以高压时候的组织性能急需测定，但是这些高压条件很难得到或者消耗巨大。再者，实验通常是以 50℃ 为间隔的，然后再将各实验点连接起来，对于实验达不到的区域，只能用外推或内延法来解决，所以相图上各线条的准确性也受到一定程度的影响。用这些实验来测量相图是一个花费很多时间、耗费大量人力物力的过程，尤其是在测定多元系统时更为明显，对某些高温高压相图更是难以测定。同时，实际物质体系的相转变过程，很多情况下是在其亚稳定状态存在或依据亚稳定状态转变的，实验测定的平衡相图无法得到亚稳态相平衡。实测相图主要集中在二元或者三元系中，但是实际材料应用却是多元系，而多元体系的相平衡测定很复杂。所以从理论上计算相图是非常有必要的。

应用相图就是为了解决实际问题，包括解释已有的实验现象，并预测未知领域的情况。在材料工程中有重要意义，可表现在以下几个方面：

- (1) 将相图和合金体系中各相的热力学参数作为重要依据来研制、开发新材料。
- (2) 利用相图制订材料生产和处理工艺。
- (3) 利用相图分析平衡态的组织 and 推断非平衡态可能的组织变化。
- (4) 利用相图与性能关系预测材料性能。
- (5) 利用相图进行材料生产过程中的故障分析。

所以用理论的方法，利用已有的热力学数据通过理论的数学或物理模型来发展计算相图显得尤为重要。相图计算的 CALPHAD (Calculation of Phase Diagrams) 方法是在收集、总结前人热力学数据的基础上发展形成的一门介于热

力学、相平衡和计算机科学之间的交叉学科。CALPHAD 方法计算相图的概要见图 1-1, 它主要是利用测定的实验相图, 热力学性质得到的实验数据以及由第一原理所得到的理论结果, 结合热力学模型来优化相关相图中各相的热力学参数, 建立热力学参数数据库, 并利用这些参数和数据库来计算相图。另一方面, 通过 CALPHAD 方法, 还可以获得一系列平衡相图、亚稳态相图、相变驱动力以及热力学性质等相关的信息 (见图 1-2)。

传统材料的开发与应用对相图的需要是人们早已熟知的, 而作为材料设计基础的相图计算, 随着人工智能进入材料研究领域, 节省大量的人力物力, 避免了周期长、人为误差较大, 研制方式耗时耗材的缺点, 其重要性将越来越显示出来。

### 1.3 铀基合金的研究背景

铀 (U) 元素是地球上自然存在的具有最高原子量 (238.028) 和原子序数 (92) 的元素。在天然铀中, 含有  $U^{238}$ 、 $U^{235}$ 、 $U^{234}$  三种同位素, 分别占 U 总质量的 99.28 %、和 0.72 %、0.0057 %。而只有  $U^{235}$  才能用于核裂变反应作为核武器或核电站燃料, 因此天然 U 必须加工处理成高含量的  $U^{235}$  的浓缩铀才能被应用到核燃料中。

在获取浓缩 U 后剩余的 U 中的  $U^{235}$  含量比天然 U 的更低, 习惯称其产物为贫铀。由于 U 除了其核裂变的特性之外, 还有密度大, 吸收  $\alpha$  射线、X 射线的能力强等性能, U 具有许多特殊的化学性质, 其通过合金化与热处理可获得高强度, 铸造、机械加工成形比较容易。人们已利用这些特点探讨其用途并使其实用化。

#### 1.3.1 铀合金在核燃料中的应用

核燃料是指反应堆内能使核裂变反应自持的易裂变物质, 如  $^{235}U$ 、 $^{233}U$  和  $^{239}Pu$  (钚), 其中天然存在的只有  $^{235}U$ 。 $^{233}U$  和  $^{239}Pu$  是由  $^{232}Th$  (钍) 和  $^{238}U$  在反应堆中通过  $(n, \gamma)$  反应, 再经  $\beta$  衰变而得到的, 故称为再生核燃料。U、Pu 和 Th 都是核燃料, 且 U 元素是一种重要的裂变材料, 由于其可裂变释放能量的特点, 被广泛的应用于核武器、核反应堆、核电站等领域, 特别是在核武器中, U 更是必不可少的<sup>[12]</sup>。



核能除了用于军事领域,大部分用于传统能源的补充,即作为核反应堆(核电站产生动力的核心部分)。核能作为一种重要的新能源,其具有可替换化石燃料、减少环境污染和降低发电成本等优点<sup>[13]</sup>,而缺点是它产生放射性物质。据经济合作与发展组织核能机构(NEA/OECD)和国际原子能机构(IAEA)提供的数据,全世界可靠 U 资源约为 447 万吨,如果将乏燃料(核反应堆用过的燃料)科学的回收、循环使用,U 资源可供核反应堆利用 3000 年<sup>[13]</sup>。

自世界上第一座核反应堆运行成功至今,在短短的 60 年时间内,核能已经获得很大的发展,目前核能已占世界总能源消费的 6%,特别是法国核能已占其总发电量的 77.1%,在世界各国中名列前茅。因此可以说核能是目前唯一达到大规模商业应用的替代能源<sup>[13]</sup>。从我国能源的角度看,目前主要存在的问题是:(1) 能源供应存在很大的缺口;(2) 急需解决环境污染问题。国内能源不足和能源需求激增之间的矛盾将随今后的国民经济发展更加激化。因此我国发展核能是最目前优化的选择。中国的核电到 90 年代才进入发展阶段,目前建成了浙江秦山、广东大亚湾和江苏田湾三个核电基地。据中国国防科技信息网的报道,2003 年底,我国核电装机容量和核发电总量,分别占我国电力总装机容量和发电量的 1.7% 和 2.3%。计划到 2020 年,中国核电的装机容量占全国总发电装机容量的比例上升到 4% 左右,可以说中国核能工业具有广阔的发展空间。

### 1.3.2 铀合金在工业中的应用

贫铀是核工艺生产中的副产品,众所周知,U 除了其核裂变的特性之外,还具有密度大,吸收  $\alpha$  射线、X 射线的能力强等性能;U 还具有许多特殊的化学性质,通过合金化与热处理可获得高强度、易铸造以及优良的机械加工成形性的特性材料。人们已利用这些特点探讨其用途并使之实用化。

表 1-1 总结了除核燃料领域之外 U 的利用状况。如表 1-1 所示,其最初用于玻璃着色剂和陶瓷的釉子,其后截至 1940 年前后,已对贫铀的化学特性在各种塑料、催化剂、分析试剂、照片冲洗药液、钢铁等金属材料的添加剂等方面的利用进行了研究。但是 1943 年起限制 U 的民用,虽然 1958 年解除了此限制,但其间曾开发了替代材料,使 U 在除了催化剂之外的利用已大幅度减少。

1960 年以后,在发展飞机、机械的大型化,推进原子能工业和扩大射线利



Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to [etd@xmu.edu.cn](mailto:etd@xmu.edu.cn) for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库